



TITLE:

異常高原子価Feイオンを含むペロ
ブスカイト構造酸化物における元
素置換による構造と物性の変化(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

熊, 鵬

CITATION:

熊, 鵬. 異常高原子価Feイオンを含むペロブスカイト構造酸化物におけ
る元素置換による構造と物性の変化. 京都大学, 2018, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

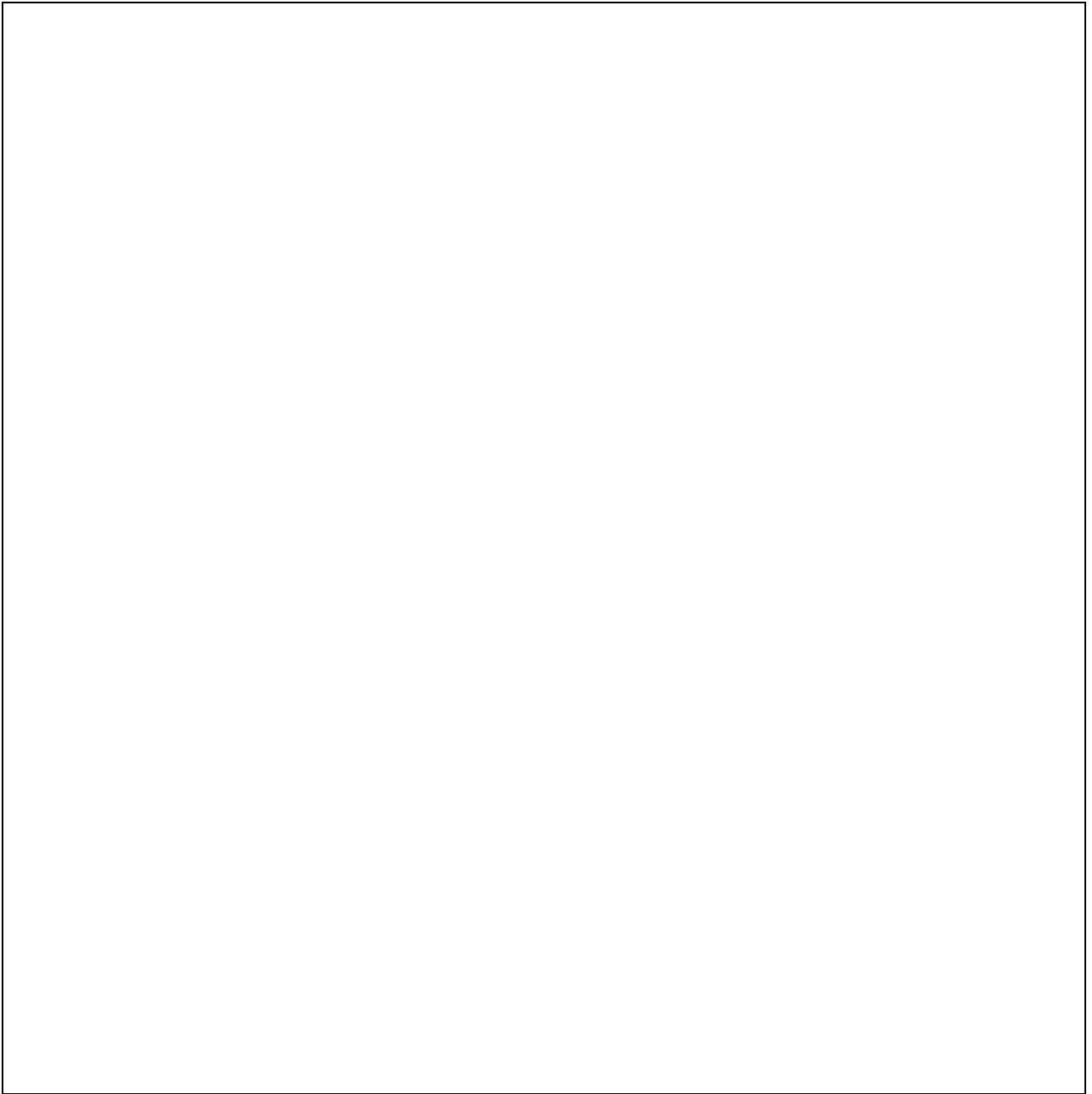
<https://doi.org/10.14989/doctor.k20950>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	熊 鵬 (Xiong Peng)
論文題目	異常高原子価 Fe イオンを含むペロブスカイト構造酸化物における元素置換による構造と物性の変化		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文では、異常高原子価と呼ばれる高い価数を示す遷移金属イオンを含ペロブスカイト構造酸化物、中でも異常高原子価Feイオンを含む酸化物のAおよびBサイトの元素を置換した新規物質を高圧法により合成し、その構造と物性の変化を系統的に明らかにした。</p> <p>第一の成果は、LaFeO₃のBサイトにあるFe³⁺の半分をLi⁺で置換することにより異常高原子価Fe⁵⁺を含むペロブスカイトLa₂LiFeO₆を合成し、この物質が幾何学的磁気フラストレーションを示すことを見出したことである。この物質ではLi⁺イオンとFe⁵⁺イオンが岩塩型に配列することにより菱面体晶ダブルペロブスカイト構造となっており、正四面体の頂点位置に配列したFe⁵⁺イオンのスピン間に反強磁性的な相互作用がはたっているため、幾何学的な磁気フラストレーションが生じることを明らかにした。また、Li⁺イオンの一部をMg²⁺で置換すると僅か1%の置換により幾何学的磁気フラストレーションを起こしていたFe⁵⁺スピンの配列が乱され、Weiss温度が急激に大きくなることも見出した。</p> <p>第二の成果は、SrFeO₃のAサイトのSr²⁺をBi³⁺で置換したSr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃を合成し、その電荷転移現象を明らかにしたことである。CaFeO₃のAサイトのCa²⁺をBi³⁺で置換したCa_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃中のFe^{3.5+}は電荷不均化転移とサイト間電荷移動転移が逐次的に起こるが、Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃中のFe^{3.5+}は3:1のFe³⁺とFe⁵⁺への単一の電荷不均化転移を示すことを見出した。この物質ではBi³⁺イオンはサイト間電荷移動のカウンターカチオンとしてはたらないことを示している。これは、Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃ではSr²⁺のイオンサイズが大きいためBi³⁺が負の化学圧力を受け、Bi⁵⁺を安定化できないためであると考えられる。</p> <p>また、電荷不均化とサイト間電荷移動の逐次相転移を示すCa_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃と電荷不均化転移のみを示すSr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃の固溶体Sr_{0.5-x}Ca_xBi_{0.5}FeO₃も高圧法で合成した。室温では全組成範囲でFe^{3.5+}が安定されるが、0.1 < x < 0.2で菱面体晶から斜方晶に構造が変化することが明らかになった。低温にすると0.0 ≤ x ≤ 0.4の組成範囲でSr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃と同じ3:1のFe³⁺とFe⁵⁺への単一の電荷不均化転移を示す。この結果はSr_{0.5-x}Ca_xBi_{0.5}FeO₃の結晶構造がその電荷転移挙動にあまり影響を与えないことを示している。一連の結果は、異常高原子価Feイオンの電子状態の不安定性を解消するために生じる特異な電荷転移現象を実験的に明らかにしたものである。</p>			



(論文審査の結果の要旨)

本論文は、異常高原子価と呼ばれる高い価数を示す遷移金属イオンを含むペロブスカイト構造酸化物に注目し、特に異常高原子価Feイオンを含む酸化物のAおよびBサイトの元素を置換した幾つかの新規物質を合成し、その構造と物性変化を系統的に明らかにしたものである。

異常高原子価Fe⁵⁺を含むダブルペロブスカイトLa₂LiFeO₆に関する研究では、正四面体の頂点位置に配列したFe⁵⁺イオンのスピンの間に反強磁性的な相互作用がはたらくため幾何学的磁気フラストレーションが生じることを見出している。また、Li⁺イオンの一部をMg²⁺で置換することにより、僅か1%の置換により幾何学的磁気フラストレーションが大きく影響を受けることも実験的に明らかにしている。

Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃に関する研究ではこの物質中の異常高原子価Fe^{3.5+}が3:1のFe³⁺とFe⁵⁺への単一の電荷不均化転移を起こすことで、その電子的な不安定性を解消することを明らかにした。この結果は、CaFeO₃のAサイトのCa²⁺をBi³⁺で置換したCa_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃中のFe^{3.5+}が電荷不均化とサイト間電荷移動の逐次転移に起こすのとは大きく異なっている。また、Sr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃中のBi³⁺イオンはサイト間電荷移動のカウンターカチオンとしては機能しないことも実験的に示している。さらに、このSr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃と逐次相転移を示すCa_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃の固溶体Sr_{0.5-x}Ca_xBi_{0.5}FeO₃を高压法で合成し、その構造と電荷転移現象を系統的に明らかにしている。室温では全組成範囲でFe^{3.5+}が安定され、0.0 ≤ x ≤ 0.4の組成範囲の化合物では、低温においてSr_{0.5}Bi_{0.5}FeO₃と同じ3:1のFe³⁺とFe⁵⁺への単一の電荷不均化転移を示すが、0.1 < x < 0.2で結晶構造が菱面体晶から斜方晶へと変化することを明らかにした。この結果は固溶体での結晶構造がその電荷不均化転移挙動にあまり影響を与えないことを明らかにしたものである。

以上のように、本研究では異常高原子価Feイオンを含む酸化物のAおよびBサイトの元素を置換した物質群に注目し、幾つかの新物質含む一連の化合物の合成に高压法を用いることで成功している。これらに材料の詳細な結晶構造解析やメスバウアー効果、磁性・電気伝導性の測定、さら中性子を用いた磁気構造解析などから、興味深い磁気特性や電荷転移現象を見出している。本研究で得られた結果は、異常高原子価Feイオンの示す特異な磁気特性や電荷転移現象について新たな知見を与え、新物質の合成、および構造・物性評価の系統的な実験結果は基礎固体化学分野の発展に貢献するものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降